

PAT-NO: JP354125232A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54125232 A

TITLE: RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING

PUBN-DATE: September 28, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKEZAWA, SHOICHIRO

SHOJI, AKIO

ARIMOTO, SHUNJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON INK & CHEM INC

N/A

APPL-NO: JP53032378

APPL-DATE: March 23, 1978

INT-CL (IPC): C09D005/00, C09D003/48 , C08F008/00 , C08F299/00

US-CL-CURRENT: 525/386

ABSTRACT:

PURPOSE: A resin composition for powder coating with high shelf stability that is prepared by combining a vinyl copolymer containing lactone-modified hydroxyl groups with a curing agent bearing groups capable of reacting with hydroxyl groups, thus giving coating films with high luster, weathering resistance, and excellent physical and chemical properties.

CONSTITUTION: The addition of (b) a lactone as &beta;-propiolactone to (a) a vinyl copolymer bearing hydroxyl groups resulting from the polymerization of

ethylene monoacrylate and others affords (A) a **lactone**-modified vinyl copolymer bearing hydroxyl groups in the molecule with a softening point of 80 &sim; 150&deg;C, number average molecular weight of 3000 &sim; 15000. Then the resulting copolymer (A) is mixed with (B) a curing agent with functional groups capable of reacting with hydroxyl groups, such as blocked polyisocyanate or amino resin in a weight ratio 85 &sim; 97 A/ 15 &sim; 3 B, when an amino resin is employed as component B.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—125232

⑤Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和54年(1979)9月28日
C 09 D 5/00	1 0 1	24(3) C 04	7167—4 J		
C 09 D 3/48 //		26(3) F 21	6613—4 J	発明の数	1
C 08 F 8/00		26(3) C 13	7823—4 J	審査請求	未請求
C 08 F 299/00		26(3) C 16	7455—4 J		

(全 4 頁)

⑭粉体塗料用樹脂組成物

大阪府泉南郡阪南町鳥取871—1  
3

⑯特 願 昭53—32378

⑰発 明 者 有元舜治

⑱出 願 昭53(1978)3月23日

泉大津市東助松町2—5—12

⑲発 明 者 竹沢正一郎

⑱出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社

泉大津市西港町7—6

東京都板橋区坂下三丁目35番58

同 東海林章夫

号

明 細 書

1 発 明 の 名 称

粉体塗料用樹脂組成物

2 特許請求の範囲

水酸基含有ビニル系共重合体にラクトン化合物を付加せしめて得られる軟化点が80～150℃で、数平均分子量が3,000～15,000である重合体と、水酸基と反応する官能基を有する硬化剤とから成る粉体塗料用熱硬化性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は平滑で光沢、耐候性、物理的・化学的性能などがすぐれた塗膜を形成するとともに、貯蔵安定性の良好な粉体塗料用の熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

かかる粉体塗料用熱硬化性樹脂組成物として公知の水酸基含有ビニル系共重合体と硬化剤との組み合わせになるも

のは、その構造が架橋間の距離の短いものであるために、得られる硬化塗膜の物理的性能も劣る傾向にあり、またそのために硬化剤としてはその官能基間の距離の長いものが求められてきたが、物理的性能が充分良好なものの場合には硬化剤も固型ではないために、それから得られる粉体塗料は貯蔵中にブロッキングし易いという欠点があつた。また、こうした水酸基含有ビニル系共重合体のガラス転移点を低下せしめることで物理的性能を改良せんとする試みもなされたが、これとても余り効果はなく、充分に効果をうべく極端にガラス転移点を低下するときには逆に得られる粉体塗料が貯蔵中にブロッキングするようになり到底実用に供せられるものではなかつた。

しかるに、本発明者らはこれら叙上の点に鑑み鋭意研究を進めた結果、水酸基含有ビニル系共重合体にラクトン化合物を付加せしめることにより、貯蔵安定性を殆んど損う

ことなく物理的性能を改良できることを見出して本発明に至つたものである。

すなわち、本発明は第一成分として、水酸基含有ビニル系共重合体にラクトンを付加せしめて得られる軟化点および数平均分子量がそれぞれ80～150℃および3000～15,000である重合物を、他方、第二成分として該共重合体中に存在する水酸基と反応する官能基をもつた硬化剤を含有して成る粉体塗料用熱硬化性樹脂組成物を提供するものであり、かかる構成に伴ない、該共重合体中の水酸基にラクトン化合物を開環付加させることにより硬化塗膜の架橋間距離が長くなる結果、物理的性能が著しく向上されるときともに、該共重合体の軟化点の低下も僅少であるために粉体塗料としての貯蔵安定性も実用上変化のないものである。

ここにおいて、上記ラクトン化合物の例としては $\beta$ -ブ

エリスリトールなどの多価アルコールがあるが、フマル酸ジヒドロキシエチルエステル、フマル酸ブチルヒドロキシエチルエステルなども使用できる。

このほか、本発明の特長を損わない範囲で、スチレン、置換スチレン；炭素数2～8のアルコールとメタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸などの不飽和一塩基酸とのエステル類もしくはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和二塩基酸とのエステル化物、とりわけジエステル類；酢酸ビニル；(メタ)アクリロニトリルなど、さらには(メタ)アクリル酸；グリシジル(メタ)アクリレートなどのビニルモノマーを併用することはこれを妨げるものではない。

本発明組成物の第一成分たる前記重合物は、かくして得られる前記ビニル系共重合体への、換言すれば該共重合体中に存在する水酸基へのラクトン化合物の付加反応は該共

ロピオラクトン、 $\beta$ -もしくは $\alpha$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ピロラクトン、 $\gamma$ -もしくは $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどである。

また、前記水酸基含有ビニル系共重合体とは下記する四水酸基含有ビニルモノマーを溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法などの周知の方法により重合せしめて得られるものであり、かかるビニルモノマーとしては多価アルコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルやモノクロトン酸エステル、アリルアルコール、多価アルコールのモノアリルエーテルなどがある。ここで、上記多価アルコールの例にはエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオールなどの二価アルコールや、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタ

重合物を生成せしめてのちに行なうことは勿論、該共重合体を得べき共重合の途中においても、あるいは共重合前において前記水酸基含有モノマーに対して行なつてもよく、またこのさい、付加反応を促進するために触媒を添加して行なうことも可能である。

而して、最終的に軟化点が80～150℃で数平均分子量が3000～15,000である分子中に水酸基をもつたラクトン変性ビニル系共重合物が得られる。

かかる重合物の水酸基と反応する官能基を有する化合物(硬化剤)としては、ブロックポリイソシアネート化合物あるいはアミノ樹脂が代表的なものである。

ここにおいて、ブロックポリイソシアネート化合物とは、ポリイソシアネートあるいはそれと多価アルコールとの付加物にブロック剤を反応させて遊離イソシアネート基をブロックしたものを指称し、上記ポリイソシアネートの例に

は、イソホロンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどがあり、また上記多価アルコールの例にはトリメチロールプロパン、グリセリン、エチレングリコールなどがあり、さらに上記したブロック剤の例にはメタノール、エタノール、 $\gamma$ -カプロラクタム、2-ピロリドン、アセトキシム、フェノールなどがある。

他方、前配アミノ樹脂とはメラミン、尿素、ベンゾグアナミンなどのアミノ化合物にホルムアルデヒドを反応させて得られるメチロール化メラミン、メチロール化尿素、メチロール化ベンゾグアナミンなどのメチロール化アミノ化合物およびこれらのアルキルエーテル化合物を指称するものであつて、通常、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂と称されているものである。

本発明組成物を用いて粉体塗料を調製するには、周知のいずれの方法によつても行なうことができる。

得られた粉体塗料は静電スプレー法、流動浸漬法などの周知のいずれの方法によつても塗装可能である。

次に、本発明を実施例に従つて詳細に説明する。

以下において、部は特断のない限り、すべて重量部を意味するものとする。

#### 実施例 1

$\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート 20 部、スチレン 35 部、メチルメタクリレート 27.5 部、アゾビスイソブチロニトリル 4 部およびベンゾイルパーオキサイド 1 部を、110℃に加熱したキシレンの100部中へ4時間を要して滴下し、さらに10時間反応を続行させたのち、125℃に昇温し、 $\gamma$ -カプロラクトン17.5部とアセチルアセトン亜鉛塩0.175部とを添加して6時間反応を続行さ

特開昭54-125232(3)

本発明において、上記硬化剤としてブロックポリイソシアネート化合物を使用する場合には、その使用割合は前記重合物の50~95重量部に対してブロックポリイソシアネート化合物の5~50重量部、より好ましくは10~30重量部となる範囲である。

他方、硬化剤として前配アミノ樹脂を使用する場合の使用割合は重合物の85~97重量部に對し、アミノ樹脂の5~15重量部、より好ましくは5~10重量部となる範囲である。

叙上の構成をもつた本発明組成物には、必要に応じて硬化反応を促進さす目的で、各種のアミンあるいは金属化合物などのブロック剤解離用触媒を添加することもできるし、また変性の目的でエポキシ樹脂、セルロース誘導体、アクリル燐長鎖アルキルエステルの重合体、フッ素化合物も配合することもできる。

せた。

次いで、200℃、1mmHgにては溶剤が留出しなくなるまで脱溶剤して固形重合物を得た。

ここに得られた重合物は軟化点および分子量がそれぞれ118℃および6500であつた。

しかるのち、このビニル重合物の100部に、「クレラソUI」(西ドイツ国バイエル社製、イソホロンジイソシアネート付加物の $\gamma$ -カプロラクトン・ブロック化合物；イソシアネート基含有率=11.5重量%)の25部、酸化チタンの50部、「モダフロー」(米国モンサント社製の流動調整剤)の10部およびジブチルチンジラウレートの1.0部を加えて混合したのち、押出機にて熔融混練し、次いで粉砕せしめて、200メッシュ金網の戸過分を鉄鋼板に静電スプレーにより塗付した。

かくして得られた塗付物を200℃で20分間焼付けた。

## 実施例 2

スチレンを262部に、 $\epsilon$ -カプロラク톤を263部に、およびアセチルアセトン亜鉛塩を0.0263部に替える以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して軟化点および分子量がそれぞれ109℃および4000である重合物を得た。以後も実施例1と同様に行なつて塗膜を得た。

## 実施例 3

$\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレートを25部に、スチレンを256部に、 $\epsilon$ -カプロラク톤を219部に、およびアセチルアセトン亜鉛塩を0.0219部に替える以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、軟化点および分子量がそれぞれ112℃および6200である重合物を得た。

以後も実施例1と同様に行なつて塗膜を得た。

以上の各例で得られた塗膜の性能および塗料の貯蔵安定

特開昭54-125232(4)

性は第1表にまとめて示した。

なお、耐候性はタイ国バンコク市において1ヶ年暴露後の60°反射光沢保持率を示し、紫外線性は耐紫外線48時間照射後の色差を示し、また貯蔵安定性は35°で1ヶ月間貯蔵後の状態を示す。

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3
平滑性	優 秀		
60° 反 射 光 沢	92	90	91
耐衝撃性、500g×cm	30	40	30
エリクセン、mm	> 7		
耐汚染性(マジックインキ)	良 好		
耐 候 性	80	75	75
耐紫外線性(色差、 $\Delta E$ 値)	2.6	2.8	2.6
粉体塗料の貯蔵安定性	良 好		

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社